

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-001104**

(43)Date of publication of application : **05.01.1990**

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : **63-081245**

(71)Applicant : **TAIYO YUDEN CO LTD**

(22)Date of filing : **04.04.1988**

(72)Inventor : **AOSHIMA YOSHIYUKI
SHIMIZU AKIHIKO**

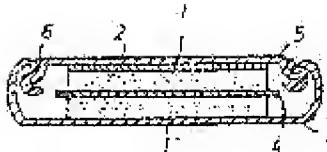
(30)Priority

Priority number : **63 52692** Priority date : **08.03.1988** Priority country : **JP**

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric double layer capacitor whose internal resistance is small and which is stable by a method wherein a conductive layer having at least both powder covered with a conductive metal oxide and a binder is formed between a current collector electrode on the anode side and a polarizable electrode.



CONSTITUTION: A conductive layer 2 having at least both a powder covered with a conductive metal oxide and a binder is formed at least between current collector electrodes 3, 5 on the anode side and polarizable electrodes 1, 1' of a constitutive body. Ruthenium oxide (RuO₂), stannic oxide (SnO₂) indium oxide (InO₂) or the like can be enumerated as the conductive metal oxide. Since a conductive substance covered with the conductive metal oxide is used for the conductive layer 2 in this manner, its surface is chemically stable. Thereby, a direct-current leakage current in an electric double layer capacitor using the conductive layer 2 is small not only at the beginning but also with the passage of time as compared with a conventional electric double layer where a conductive layer using carbon black is formed; it is possible to obtain the capacitor whose static capacitance is large.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 平2-1104

⑫ Int. Cl.³
H 01 G 9/00

識別記号 廷内整理番号
301 7924-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)1月5日

審査請求 未請求 求求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑮ 特 願 昭63-81245

⑯ 出 願 昭63(1988)4月4日

⑰ 優先権主張 ⑮昭63(1988)3月8日 ⑭日本(JP) ⑮特願 昭63-52892

⑱ 発明者 青嶋 良幸 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

⑲ 発明者 清水 明彦 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

⑳ 出願人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号

㉑ 代理人 弁理士 佐野 忠

明 細 目

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータと、該多孔質セバレータの少なくとも一方の側に設けられる分極性電極とからなる構成体の両側に導電性金属酸化物を有する電気二重層コンデンサにおいて、上記構成体の少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極との間に導電性金属酸化物により被覆した粉末と、バインダーとを少なくとも有する導電層を介在させたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) 導電性金属酸化物がフッ素及び/又はアンチモンを含有することを特徴とする特許請求の範囲1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) 導電性金属酸化物が酸化錫(SnO₂)又は酸化錫(SnO₂)と酸化インジウム(Ind₂)の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

3.1. 産業上の利用分野

本発明は、電気二重層コンデンサに係り、詳しく述べて集電電極と分極性電極との間に設ける導電層を改善したものに関する。

3.2. 前段の技術

電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して単位体積当たり数千倍にも及ぶ静電容量を持っているため、コンデンサと電池の両方の機能を有することができ、例えば後者よりの応用例としてバックアップ用電源に用いられている。

電気二重層コンデンサは、例えば第5図に示すように、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータを介して活性炭等からなる層に電解液を含浸させた1対の分極性電極b'、b'を設け、これらのそれぞれの分極性電極に電子伝導性かつイオン不透過性の導電性集電電極c'、c'を設けて各本セルを構成し、この基本セルを絶縁体d'、d'により封止した構造を有するものである。

このような電気二重層コンデンサのセル抵抗は、

特開平2-1104(2)

充電時間の速さや放電電流の取り出せる大きさに
関係し、抵抗値の小さいほど良い。

この抵抗値を小さくするためには、集電電極
と分極電極の電気的接続を良くしなければならぬ
が、一般的な金属材料のアルミニウムやステン
レスチールを用いた集電電極は分極性電極との接
触抵抗が大きく、また、長い間の使用のうちに
電解液に侵されることによって安定したコンデン
サの動作特性を保たれない。

そこで、特開昭59-3915号公報に記載されてい
るよう、分極性電極と集電電極兼用の金属吸納
ケースとの間にカーボンブラック、銀粉を含有する
導電層を介在させた電気二重層コンデンサが提
出されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このようなカーボンブラック、
黒鉛粒子表面には種々の官能基や不純物(Ca、K
等)が存在するため汚れていると言ってよい。これ
らの物質が電解液と反応し、反応電流が流れ、
コンデンサの直流通れ電流が大きくなり、自己放

電の増大につながるという問題点があった。

また、カーボンブラック、黒鉛の代わりにAg、
Cu、Ni等の電気抵抗の小さい金属を用いた導電層
を隔壁間に設けることもできるが、この場合には
長い使用のうちに電解液との反応でこれら金属
は溶出し、抵抗が増大するという問題点があった。

本発明の目的は、集電電極と分極性電極の間に
接けられる導電層を電解液との反応性が少なく、
電解液に安定であるように改善し、内部抵抗の小
さい安定性のある電気二重層コンデンサを提供す
ることにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、非電子
伝導性かつイオン透過性の多孔質セバーレーと、
該多孔質セバーレーの少なくとも一方の側に設け
られる分極性電極とからなる構成体の両側に導電
性集電電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、
上記構成体の少なくとも一方の側の集電電極と
分極性電極の間に導電性金属酸化物により被覆し
た粉末と、バインダーとを少なくとも有する導電

層を介在させたことを特徴とする電気二重層コン
デンサを提供するものである。

この場合、導電性金属酸化物にフッ素及び/又
はアンチモンを含有させることもできる。導電性
金属酸化物としては酸化錫(SnO₂)又は酸化錫(SnO₂)
と酸化インジウム(Ind₂O₃)の混合物が好ましい。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明における電気二重層コンデンサにおいて
は、少なくとも隔壁間に集電電極と分極性電極の
間に導電性金属酸化物で被覆した粉末と、バイン
ダーを少なくとも有する導電層を設ける。

この導電性金属酸化物としては、酸化ルテニウ
ム(RuO₂)、酸化第二錫(SnO₂)、酸化インジウム
(Ind₂O₃)あるいは酸化第二錫(SnO₂)と酸化インジウム
(Ind₂O₃)の混合物でITOと呼ばれるもの、さらには
これら2以上の混合物が挙げられる。

この導電性金属酸化物で被覆した粉末は、金属
粉末、セラミックス、プラスチックス、無機酸化
物等の絶縁物、カーボンブラック、黒鉛、活性炭
の粉末等の固体粉末に上記の導電性金属酸化物を

被覆したものであって、この被覆には例えば、塩
化第二錫(SnCl₂)の酸性液を加熱した上記固体粉
末に噴霧することが挙げられる。この際、フッ化
アンモニウム(HN₃F)、塩化アンチモン(SbCl₃)の
少なくとも一方を塩化第二錫とともに酸性液にし
て噴霧すると、フッ素、アンチモンを酸化錫(SnO₂)
粉に含有させることができ、これは酸化錫の半導
体に対するドナーの添加になって電気伝導性が向
上し、分極性電極等との接触抵抗も小さく、しか
かも化学的に安定になる等好ましい。詳細には昭和
63年3月8日出願の特許願(1)に記載されてい
るものを利用できる。

固体粉末として用いられる金属粉末としては、
銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、アルミニ
ウム(Al)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、タング
タル(Ta)、ステンレス、あるいはこれらの2以上
の混合金属が挙げられる。また、プラスチックス
としては、例えばレゾール型フェノール樹脂の如
き熱硬化性樹脂等の粉末が挙げられ、球状のもの
も評議しく使用される。また、フェノール、ポリ

特開平2-1104(3)

アクリルニトリル、レーヨン、セルロース等の炭化物又は炭化試料したものも挙げられる。セラミックスとしては各種のセラミックス材料、無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Si_2O_5 、 ZnO 、 CaO 、 SrO 、 ZrO 、 TiO_2 、 PbO 、 HgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 等の金属酸化物単体あるいはこれらの混合物が挙げられる。

また、本発明の導電層に用いられるバインダーは、導電層を形成できるものであればいずれも使用でき、一般的に塗料等で使用されているセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、ゴム、ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの変成物や混合物が挙げられる。

上記導電層を形成するには、上記の材料等を溶剤に溶解し、その塗料を後述する材料からなる分極性電極又は導電電極に塗布・乾燥して形成しても良く、また、この塗料の固形分を多くして三本ロール等により混練、成形してシートとするか、

この塗料から溶剤を除いた材料を溶融成形してシートとし、これを導電電極と分極性電極の間に介在させることもできる。

本発明の電気二重層コンデンサの分極性電極には活性炭、電解液等を含有するが、活性炭としては、例えはレゾール型フェノール樹脂、レゾールノノポラック型フェノール樹脂、液性フェノール樹脂、レーヨン、ポリアクリルニトリル、ピッチャ系樹脂といった合成高分子材料からなる球状、無定形、纖維状等のものや、ヤシガラ、オガクズ、石炭といった天然高分子材料等から作られる活性炭が使用される。

これらの活性炭にはカーボンブラックのような導電性物質を併用することもでき、また、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリアロビレンオキサイド、その他上記例示の樹脂等をバインダーとして併用できる。

上記電解液には、プロピレンカーボネート、アーブチセラクトン等のエステル類、アセトニトリ

ル等のニトリル類、クロロホルム等のハロゲン化合物類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ピリジン等のアミン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ブタノール等のアルコール類、ニトロメタン等のエトロ化合物類、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物等の溶媒に C_6F_6 、 BF_3^- 、 PF_6^- 、 $AsCl_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のリチウム塩その他の金属塩、アルキルアンモニウム塩、アルキルホスホニウム塩、あるいはこれらの混合物等を溶解したもののが挙げられるが、これに限定されるものではなく、酸、アルカリや塩類の水溶液の電解質液も使用できる。

分極性電極を作成するには、バインダーを上記電解質を溶解した電解質溶液に加熱溶解し、そのままあるいは冷却してゲル状(力を加えない限り液動、変形しない固体状態)にしてから活性炭、導電性物質等を加えるか、樹脂、電解質液、活性炭、導電性物質を同時に加えて例えは三本ロール等で混練しシート状に成形する方法、あるいはガスケットに分極性電極の電解液を除いた材料を充

填し、これを2つ作ってそれぞれに電解液を含浸させた後、多孔質セパレータの両側に並ねるようにしても良い。

本発明に用いられる導電性導電電極としては、電解質液に安定な金属塩、導電性ゴム、不浸透処理した可塑性グラファイト等が例示される。

また、本発明に用いられる多孔質セパレータは、その材質としてはセロハン、ポリプロピレンやポリエチレン等の高分子材料や天然繊維が挙げられる。

本発明の電気二重層コンデンサを製造するには、上記導電層を例えば隔板側の導電電極又は分極性電極に塗布形成してから、両側の分極性電極で多孔質セパレータを両側から挟み、さらに導電電極で両側の分極性電極を挟み、封止するか、上記導電層の成形体を多孔質セパレータの両側の分極性電極の例えは隔板側に重ねてから導電電極で両側の分極性電極を挟み付けるようにすることが挙げられる。

本発明における電気二重層コンデンサには、多

特開平2-1101(4)

孔質セパレーターの両側に分極性電極を有し、それぞれの分極性電極に集電電極を有する構造のもののみならず、多孔質セパレーターの片側に分極性電極を有し、この分極性電極と多孔質セパレーターのそれぞれに集電電極を設けたものも含まれる。

作用

表面を導電性金属酸化物で被覆した粉末を導電物質として導電層に含有させたので、カーボンブラックや黒鉛を用いの場合のように、その表面が電解液等と反応することがないのみならず、電解液に溶出する量も金属性より少ない。しかも導電性金属酸化物の電気抵抗は 3×10^{-3} Ωcm以下の比抵抗があるので、導電層の電気抵抗も小さくできる。

実施例

次に本発明の実施例を第1 図ないし第4 図に基づいて説明する。

実施例1

まず、水1500g に塩化銀(SnCl₄) 600.0gを溶解した後、塩酸200ml 加えて塩化銀(SnO₂)の母液とする。

石英ガラス容器を500 mlに加熱し、この中にアルミニウム粉末(平均粒径1.2μ)を入れて500 mlに加熱し、これらの加熱粉末に上記の母液を噴霧する。これによりアルミニウム粉末はその表面が酸化銀(SnO₂)により被覆されることになる。

この酸化銀被覆粉末をエチルセルロース及び少量の溶媒(キシレンとメチルエチルケトンの混合溶媒)とともに三本ロールミルで混練りし、塗料化する。

次に活性炭とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と電解成(0.5モル過塩素酸テトラエチルアンモニウムのアーブチロラクトン溶液)とを三本ロールミルで混練りしてシートとし、第1 図に示す直線13mm厚さ0.5 mmの分極性電極1、1'を作製する。

この分極性電極1に上記導電層用塗料を塗布・乾燥し、1.2μの導電層2を形成する。

ついで、白金の外筒ケース3に分極性電極1'を収容し、これにポリプロピレンフィルムからなる多孔質セパレーター4を重ね、さらに分極性電極

1を導電層2を上側にして重ねる。そして、ステンレス製金属ケース5を導電層2に重ね、さらにポリプロピレン製パッキン6を介して外筒ケース3と金属ケース5とをカシメ固定する。

このようにして作製された電気二重層コンデンサを第2 図に示す測定回路の供試料端子7、8に接続する。この状態でスイッチSWを端子9側に接続させ、2.8Vに充電した後から定電圧充電に切り換え、30分間試料に充電させる。その後、スイッチSWを端子9側に切り換え、第3 図に示すように5mA で電荷を放電し、電圧計11で1.0Vになった時刻T₁と、0.5Vになった時刻T₂とを測定する。これらの測定値から次式により静電容量を求める。また、試料の電気二重層コンデンサを70°C、200 時間放置した後、上記と同様にして静電容量を求め、その静電容量の変化率を計算し、その結果を表に示す。なお12は電源、13は電流計、14は可変抵抗器である。

$$C = \frac{i \cdot (T_2 - T_1)}{0.5}$$

ただし、C: 静電容量(Farad)

i: 電流(Amp)

T₁、T₂: 時刻(分)

また、上記で得た電気二重層コンデンサを第4 図に示す測定回路の供試料端子15、16に接続し、2.8Vの定格電圧に充電してから30分後に電圧計17 の読み取りと抵抗値18のR から漏れ電流

$$I_C = \frac{V_R}{R} A \text{ (アンペア)}$$

を計算で求め、これと上記静電容量の測定の場合と同様に70°C、200 時間放置した試料のコンデンサの漏れ電流を求め、その変化率を表に示す。

実施例2

実施例1において、塩化銀の代わりに塩化インジウム(InCl₃) 250g、塩化銀(SnCl₄) 5.8gを用いた以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にして求めた結果を表に示す。

実施例3

実施例1において用いた酸化銀母液にフッ化アンモニウム(NH₄F) 413g 加えて新たなる母液とし、これを用いた以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にし

特開平2-1104(5)

て求めた結果を表に示す。

実施例4～10

表に示す固体物質、被覆物及びバインダー出組を用い、固体粉末の厚さを表に示す厚さにした以外は実施例1、実施例2と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にして求めた結果を表に示す。なお、表中、被覆物SnO₂は実施例1、被覆物ITOは実施例2と同様にして作製された被覆粉末を用いたことを示す。また、表中炭化フェノールは粒状のクレゾール型フェノール樹脂を600℃のアルゴンガス中で炭化したものである。

比較例1、2

実施例1において、導電層の被覆粉末の代わりにカーボンブラック(アセチレンブラック)、銀(Eg)をそれぞれ用いた以外は同様にして導電層を形成し、以下実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。

(この頁以下余白)

	固体粉末	被覆物		バインダ ー樹脂	静電容量 変化 (%)	漏れ電流 変化 (%)
		種類	厚さ			
実施例1	Ag	SnO ₂	1 μm	エチルセ ルローズ	4.5	12
実施例2	Ag	ITO	1 μm	エチルセ ルローズ	6.2	15.4
実施例3	Ag	Fe 合 成 SnO ₂	1 μm	エチルセ ルローズ	4.0	11.2
実施例4	Ni	SnO ₂	1 μm	エチルセ ルローズ	5.8	15.9
実施例5	Ni	ITO	1 μm	エチルセ ルローズ	7.0	16.6
実施例6	SiO ₂	SnO ₂	0.1 μm	フェノーレ ル	7.1	13.7
実施例7	SiO ₂	ITO	0.1 μm	フェノーレ ル	8.6	14.5
実施例8	炭化フェ ノール	SnO ₂	5 μm	フェノーレ ル	7.3	14.1
実施例9	炭化フェ ノール	ITO	5 μm	フェノーレ ル	9.0	15.4
実施例10	炭化フェ ノール	SnO ₂	5 μm	ブチルゴ ム	8.4	16.2
比較例1	カーボン ブラック	—	—	エチルセ ルローズ	9.3	23.5
比較例2	銀	—	—	エチルセ ルローズ	46.7	124.5

第1図は本発明の一実施例の断面図、第2図はその静電容量の測定回路図、第3図はその動作説明図、第4図は漏れ電流の測定回路図、第5図は一般的な電気二重層コンデンサの断面図である。

図中、1、1'は分極性電極、2は導電層、3、5は導電電極、4は多孔質セパレータである。

昭和63年04月04日

特許出願人 太陽新電株式会社

代理人 兵庫士 岩野忠



この結果から、実施例のものはいずれも静電容量変化、漏れ電流変化が比較例より顕著に小さいことがわかり、これは導電性金属酸化物の化学安定性に基づくものである。

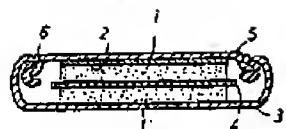
(発明の効果)

本発明によれば、導電層に導電性金属酸化物を被覆した導電性物質を用いたので、その表面は化学的に安定であり、したがってこの導電層を用いた電気二重層コンデンサは従来のカーボンブラックを用いた導電層を設けた電気二重層コンデンサ比べ、当初のみならず経時的にも直流漏れ電流が少なく、静電容量の大きなコンデンサを提供できる。また、従来の金属の導電性物質を使用した導電層を設けた電気二重層コンデンサに比べ、電解液に対する溶出が少ないから、電気抵抗も小さいのみならず、導電性酸化物そのものの電気抵抗も大きくはないので電気二重層コンデンサにおいて取り出せる電荷も大きくなる。

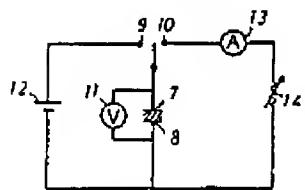
4. 図面の簡単な説明

特開平2-1104(6)

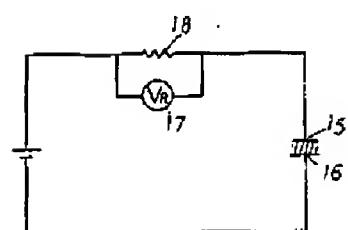
第1図



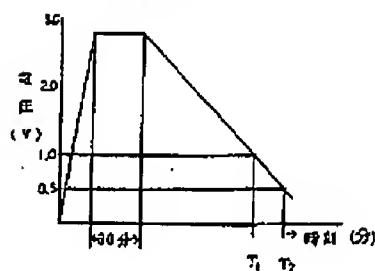
第2図



第4図



第3図



第5図

